

⑥

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-004594

(43)Date of publication of application : 17.01.1978

(51)Int.Cl.

G01N 27/62
// G01N 31/08
H01J 39/34

(21)Application number : 51-077749

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 02.07.1978

(72)Inventor : MIYAGI HIROYUKI
NAKAJIMA FUMITO

(54) ANALYTICAL APPARATUS HAVING COMBINED LIQUID CHROMATOGRAPH AND MASS SPECTROMETER

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable continuous introduction of a sample into mass spectrometer without suffering from thermal degradation by atomizing an effluent from liquid chromatograph and concentrating the sample components by utilizing the difference in mass.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53—4594

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)1月17日
G 01 N 27/62 // 113 A 342 2104—23
G 01 N 31/08 1 1 6 113 F 21 7115—49 発明の数 1
H 01 J 39/34 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置

①特 願 昭51—77749

②出 願 昭51(1976)7月2日

⑦発 明 者 宮城宏行

日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑫発 明 者 中島史登

日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

①出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

④代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置

特許請求の範囲

1. 液体クロマトグラフで分離した試料成分を質量分析計に導入して分析する装置において、上記液体クロマトグラフからの流出液を霧化する装置と、その霧化装置の流出物から溶離液成分をその質量の差に基づく運動量の差によつて除去する分離器とを、上記液体クロマトグラフと上記質量分析計との間に配設したことを特徴とする液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置。
2. 特許請求の範囲第1項において、上記溶離液成分を気化する加熱器を上記霧化装置の入口流路又は上記霧化装置の出口流路に設けたことを特徴とする液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置。
3. 特許請求の範囲第1項において、上記分離器としてジェットセパレータを使用したことを特

徴とする液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置。

4. 特許請求の範囲第1項において、上記分離器としてサイクロン分離器を使用したことを特徴とする液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置。

5. 特許請求の範囲第1項において、上記分離器として彎曲噴流型分離器を使用したことを特徴とする液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置。

発明の詳細な説明

本発明は液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した新規な分析装置に関するものである。

多成分混合試料を分離分析するにはクロマトグラフは有用な装置であるが、高沸点成分や熱的に不安定な成分を含む試料の分析には気相分析装置であるガスクロマトグラフよりも液相分析装置である液体クロマトグラフが適している。しかし、液体クロマトグラフで分離された成分が何であるかを正確に判定することは一般的には困難である。

それを知るためには分子量や分子構造に関する情報が得られる質量分析計の併用が望ましい。近年、液体クロマトグラフで分離した成分を直接質量分析計を導入して分析することが種々試みられている。しかし、試料成分に対し量的に極めて大量な溶離液を選択的に除去する有効な方法は未だ開発されていない。特に、現在広く使用されている電子衝撃型イオン源を具えている質量分析計においてこの要望が強い。

本発明の目的は上記問題を解決し、液体クロマトグラフで分離された試料成分を変質させずに濃縮し、連続して質量分析計に導入することができる液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置を提供することにある。

本発明の要点は、液体クロマトグラフよりの流出液を霧化加温して試料成分の霧と溶離液の蒸気との混合流体とし、その混合流体に運動力を与え質量の差異によつて軽質な溶離液成分を除去するものである。このようにすれば、重質である試料成分は濃縮され何等変質することなく霧状で質量

分析計のイオン源に連続導入することが可能となる。

第1図は本発明の1実施例である液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置を説明するブロック図である。本発明の構成は液体クロマトグラフ1、霧化装置5、加温器18、分離器6および質量分析計7を主要部としている。

液体クロマトグラフ1の分離カラム2には溶離液12が定常的に供給されており、それに分析試料13が注入される。この分析試料13は溶離液12の流れに乗つて分離カラム2内を通過する間に、分離カラム内に充てんされている充てん剤との親和力の差によつて試料成分毎に展開される。分離カラム2の出力には適当な検出器3が置かれており、分離カラムの流出液14をモニタすることによりクロマトグラム4が得られる。流出液14を更に霧化装置5に導いて連続的に霧化し、不活性のキャリアーガス25によつて運ばれる混合流体15を加温器18に供給する。上記霧化装置5は霧吹き式又は超音波式のものが使用できる。

上記混合流体15は溶離液の霧、試料成分を含んだ溶離液の霧およびキャリアーガスの混合流体であるので、これを溶離液の沸点より僅かに高い温度に加温された加温器18に導くと溶離液だけが気化する。この加温器18より排出される混合流体を質量差あるいは分子量差によつて分離する。例えば分子分離器と呼ばれる分離器6に導いて軽質の溶離液成分の蒸気を除去する。気相中に残存する試料成分の霧は濃縮流体17となつて質量分析計7のイオン源8に導入され、気化されると共にイオン化されて分析される。一方、分離された軽質成分16である溶離液の蒸気は排出除去される。

本発明の主な特徴は、分子量の比較的大きい試料成分が分子量が小さく軽質である溶離液からほぼ完全に分離できる点である。更に特記すべき特徴としては、試料成分はイオン源に入つて初めて加熱気化されるので熱的変質を最小限にすることができるので正確なマス・スペクトル11が得られることである。

第2図は本発明の1実施例である第1図の結合分析装置の具体的な説明図である。第2図の実施例の霧化装置は超音波霧化装置27を用い、混合流体の分離にはノズル噴流中での気体分離効果を利用したいわゆるジェット型分離器36を採用している。

液体クロマトグラフ1の分離カラム2からの流出液14は超音波霧化装置27に導びかれ、超音波素子28の表面を流下する間に霧化される。ここで発生した流出液の霧は不活性キャリアーガス25によつて霧排出口32に運ばれ、一方霧化されなかつた流出液の残りはドレン31として排出される。上記不活性キャリアーガスは絶対的に必要なものではなく、例えば上記流出液を加温して気化させその蒸気圧で低圧方向に霧を搬出する方法でも良い。これについては第3図の説明において後述する。

上記のごとく超音波霧化装置27より排出される霧とキャリアーガスの混合流体15は加温器33内の加温チューブ34に導びかれる。この加

温器33は予め溶離液の沸点以上に加温されているので、溶離液の霧は加温チューブ34内で気化する。したがって、加温チューブ34から排出する混合流体15はキャリアーガス、溶離液の蒸気および試料成分の霧から構成されたものである。この混合流体をジェット型分離器36の第1段ノズル37に導入し、ジェット噴流として排気ポンプ42によつて減圧とされた空間に噴射される。キャリアーガスおよび溶離液成分の蒸気からなる軽質流体39は拡散して排気ポンプ42の方向に移動する間に溶離液はトラップ40で捕集される。一方、重質成分である試料成分の霧は噴射方向に直進し、第1段ノズル37に対向する開口を持つ第2段ノズル38内に流入する。このようにして濃縮された流体17は質量分析計7のイオン源8に導かれ、イオン源内の加熱器43によつて試料成分の沸点以上に加熱気化され、更に、イオン化されて分析される。

以上本実施例の効果は、溶離液を気相とし試料成分を霧状にすることによつて、質量の差を利用

して試料成分を濃縮し質量分析計に導入することができることである。更に、液体クロマトグラフにより分離流出した試料成分を変質させることなく質量分析計のイオン源に連続して導入することができるという効果も有する。

第3図は本発明の他の実施例である結合分析装置の説明図である。第2図の実施例においては霧化装置とジェット型分離器との間に加温器を置いているが、本実施例においては霧化装置の前に加温器を置いている。即ち、液体クロマトグラフのカラム2よりの流出液は、溶離液の沸点より僅かな高温に加熱された加温器33内の加温チューブ34を通る間に温められる。この加温液体51は霧化装置27内の霧化室29に入ると超音波素子の表面を流下する間に霧化され、その溶離液成分は気化して混合流体52となつてジェット型分離器6の第1ノズルより出射する。上記第1ノズルのある部屋は減圧となつているので上記混合流体52中の溶離液成分は拡散して除去され、試料成分の霧は対向する第2段ノズル内に流入する。

本実施例の効果は、第2図の場合と異なり不活性キャリアーガスを必要としないので装置が簡単であると共に、より濃縮された状態で試料成分の分析が行うことができるということである。

第4図は第3図の変形例である結合分析装置の説明する図である。この分離器はサイクロン型分離器を使用したものである。霧化装置27の霧排出口32より出る混合流体15はサイクロン分離器55の上部に入れられ、溶離液蒸気の軽質成分は上記排出口56を通り排気ポンプ42の方向に移動し、トラップ40で捕集除去される。一方、重質な試料成分霧は濃縮流体17となつて質量分析計7のイオン源に導入される。

第5図は第3図の他の変形例である結合分析装置の説明図である。この場合の分離器は彎曲噴流型分離器60を使用したものである。霧化装置27より流出する混合流体15を噴出口61より噴出させると、重質である試料成分の霧は分離曲面62に沿つて排出口63より排出されて濃縮流体17となり質量分析計7のイオン源に入る。一

方、運動モーメントの小さな軽質成分は分離曲面62に直交する方向に拡散し排気される。排気ポンプ42はこの分離器内を排気するに用いられ上記軽質成分はトラップ40に捕集される。

第6図および第7図は第2図に示す本発明の実施例装置を用いた分析例を示す線図である。第6図は芳香族物質の3成分混合試料の液体クロマトグラムである。縦軸は検出器の出力を示し、横軸は時間を示す。液体クロマトグラフのカラム2にはポーラスポリマーを充てんしており、溶離液12はn-ヘキサンとエタノールとの混合液を用いている。その流出液は紫外吸光検出器を用いて吸光度を測定した。

第7図は第6図の第1ピークであるベンゼン成分を質量分析計に導入して得たマス・スペクトルである。第7図はほぼ完全なベンゼンのマス・スペクトルとなつており本発明の有用性を立証している。

以上本発明の効果は、分析に供される試料成分を分離濃縮し、かつ、熱的な変質を試料成分に与

えることなく試料成分の良質なマス・スペクトルが連続して得られることである。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の1実施例である液体クロマトグラフと質量分析計とを結合した分析装置を説明するブロック図、第2図は本発明の1実施例である第1図の結合分析装置の具体的な説明図、第3図は本発明の他の実施例である結合分析装置の説明図、第4図は分離器としてサイクロン分離器を使用した結合分析装置の説明図、第5図は分離器として彎曲噴流型分離器を使用した結合分析装置の説明図、第6図は第2図に示す本発明の実施例装置を用いた分析例を示す液体クロマトグラム、第7図は第6図の第1ピークを画いたベンゼン成分を質量分析計に導入して得たマス・スペクトルである。

符 号 の 説 明

- 1 液体クロマトグラフ
- 2 分離カラム
- 3 検出器

- 5 霧化装置
- 6 分離器
- 7 質量分析計
- 8 イオン源
- 12 溶剤液
- 13 試料
- 14 流出液
- 15 混合流体
- 16 軽質成分
- 17 濃縮流体
- 18 加湿器
- 23 試料注入口
- 24 充てん剤
- 25 キャリヤーガス
- 26 流量調節器
- 27 超音波霧化装置
- 28 超音波素子
- 29 霧化室
- 30 ドレン排出口
- 31 ドレン

- 32 霧排出口
- 33 加湿器
- 34 加湿チューブ
- 36 ジェット型分離器
- 37 第1段ノズル
- 38 第2段ノズル
- 39 軽質流体
- 40 トラップ
- 42 排気ポンプ
- 43 加熱器
- 51 加熱液体
- 52 混合流体
- 55 サイクロン分離器
- 56 上部排出口
- 57 下部排出口
- 60 彎曲噴流型分離器
- 61 噴出口
- 62 分離曲面
- 63 重質成分排出口
- 64 軽質成分排出口

第 1 図



